

10/671.618 - 11.17.03

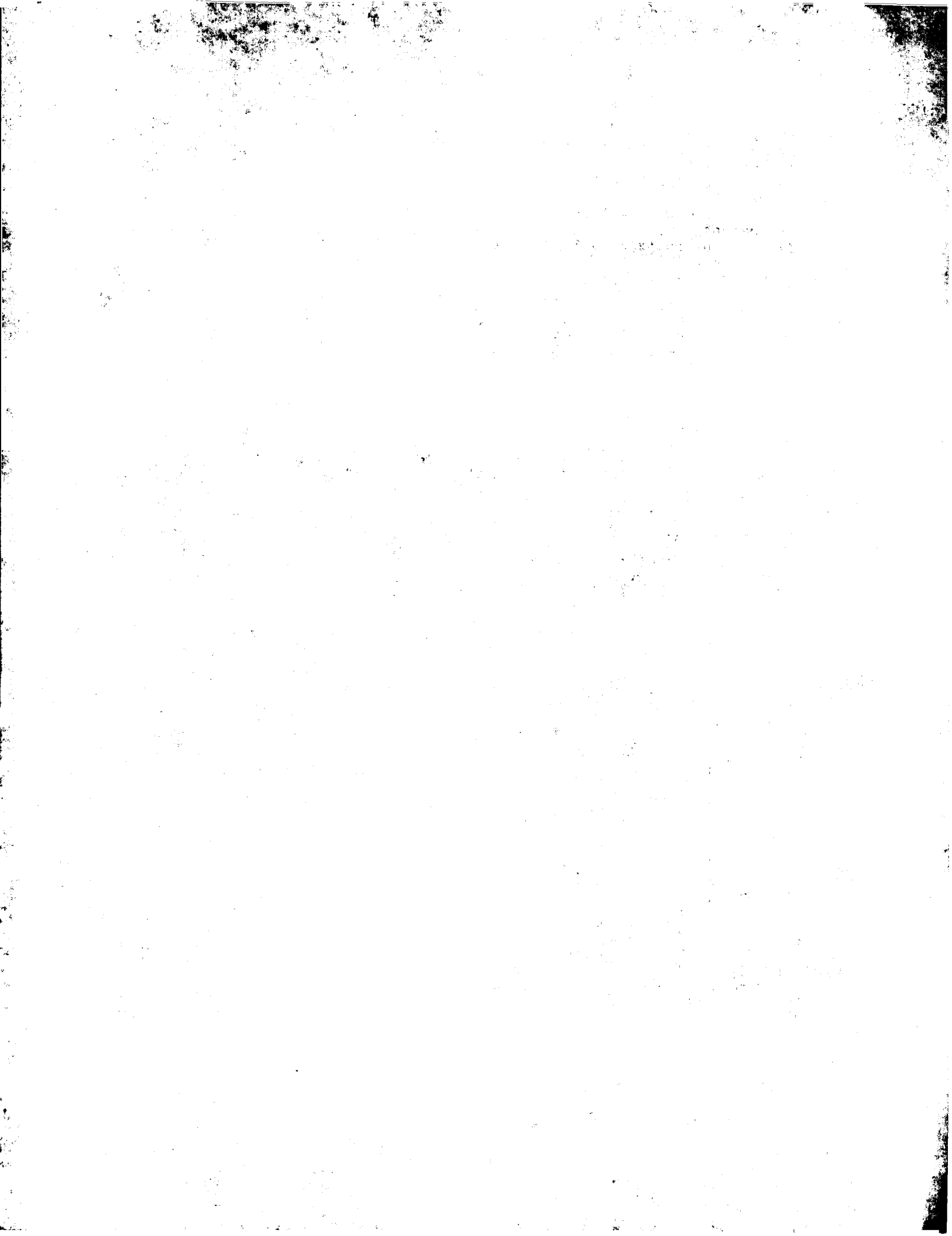
\*File 347: JAPIO data problems with year 2000 records are now fixed.  
Alerts have been run. See HELP NEWS 347 for details.

	Set	Items	Description
	---	-----	-----
? S	PN=44006397		
	S1	0	PN=44006397
? S	PN=JP 45026478		
	S2	0	PN=JP 45026478
? S	PN=41020153		
	S3	0	PN=41020153
? S	PN=42027596		
	S4	0	PN=42027596



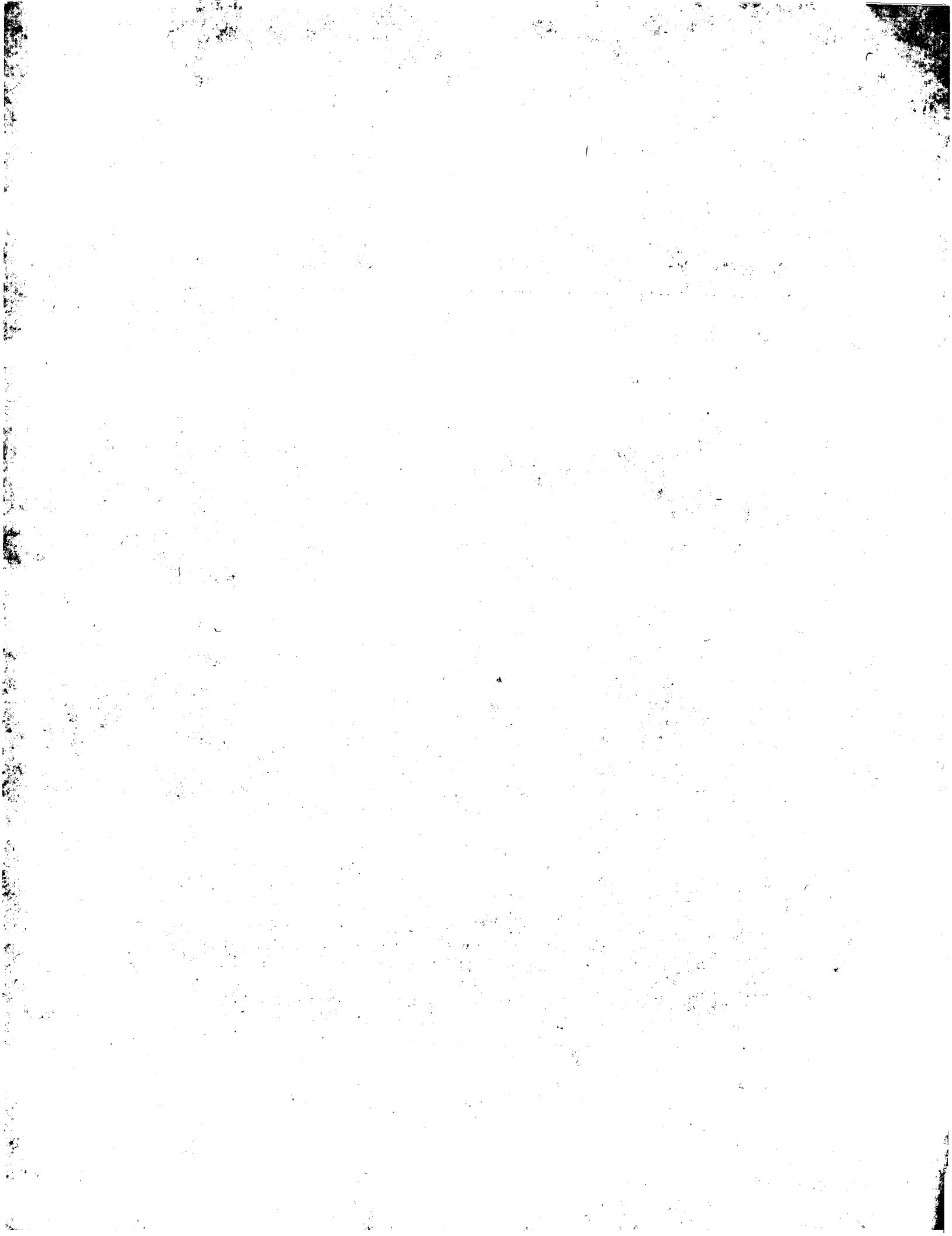
B-345

? S PN=44006397  
S1 0 PN=44006397  
? S PN=JP 45026478  
S2 0 PN=JP 45026478  
? S PN=41020153  
S3 0 PN=41020153  
? S PN=42027596  
S4 0 PN=42027596



B-351

? s pn=jp 42027596  
S2 0 PN=JP 42027596  
? s pn=jp 44006397  
S3 0 PN=JP 44006397  
? s pn=jp 45026478  
S4 0 PN=JP 45026478  
? s pn=jp 41020153  
S5 0 PN=JP 41020153  
? s pn=jp 55042752  
S6 1 PN=JP 55042752



## 新規な電子写真印刷用トナー

特 願 昭 38-59341  
 出 願 日 昭 38.11.6  
 発 明 者 浜欣二郎  
 西宮市鳴尾町小松堀の内51  
 同 末田佳久  
 箕面市桜ヶ丘730住友化学桜泉  
 寮  
 同 原崎勇次  
 静岡市用宗110株式会社巴川製  
 紙所製紙技術研究所内  
 同 長谷川晴夫  
 同所  
 同 西川四良  
 同所  
 出 願 人 住友化学工業株式会社  
 大阪市東区北浜5の15  
 代 表 者 長谷川周重  
 出 願 人 株式会社巴川製紙所  
 東京都中央区京橋1の6  
 代 表 者 篠田敏  
 代 理 人 弁理士 浅村成久 外2名

## 発明の詳細な説明

電子写真印刷の方式はいろいろ知られているが一例を挙げれば、酸化亜鉛のような光導電性微粒子を合成樹脂中に分散したものを紙のような支持体上に塗布して光導電層を設けたものに暗所でコロナ放電により、一様に帯電させた後、原稿の光像をその上に結ばせることにより静電潜像を得、着色剤微粉末（以下トナーと呼ぶ）を附着させて、現像し、加熱または溶剤蒸気により定着して原稿に対応した永久可視像を得ることを原理とする。

その他の例としては前記において光導電層に非結晶セレンを使用する方法、光導電層の代りに絶縁性高分子皮膜を使用して、この皮膜上に原稿または信号に対応した直接帯電を行うことにより静

電潜像を得る方法なども行われているが、いずれも現像過程にトナーが適用される。

本発明は上記の電子写真印刷方式に用いるすぐれた性質を有するトナー組成物に関するものである。

実際に電子写真印刷出現像を行うには、現像剤としてはトナーすなわち、染料または顔料ないしはその両者を溶解または分散して保持している天然樹脂または合成樹脂ないしはその混合物の微粉末とキャリアーと呼ばれる必要に応じて表面処理した微細なガラス球または微鉄粉あるいは塩化ナトリウム、塩化カリウムのような無機塩とからなる混合物ないしは絶縁性の液体又は気体が一般に使用される。

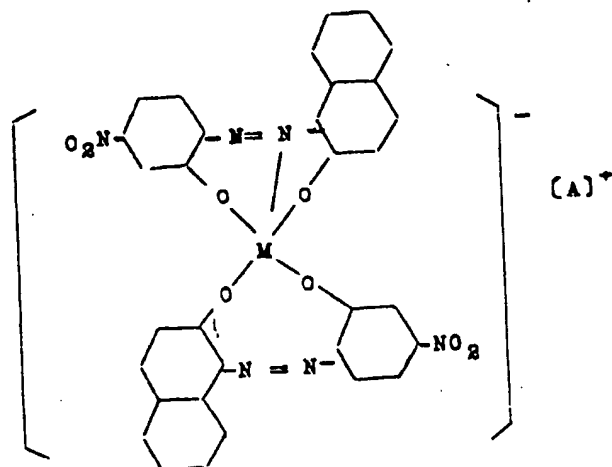
現像操作に際してトナーは接触またはマサツ電気によつて荷電を生じる。

前に説明した方式のうちで例えば、光導電層に酸化亜鉛を用いる方式では光導電層は負のコロナ放電で帯電する必要があり、鮮明な印刷を得るためにはトナーの荷電はできるだけ大きく、含有する染料、顔料の色相が美しく、着色力が高いことが望まれる。

その上、染料顔料が光に対して堅牢なことも印刷物の保存上必要なことである。

従来、電子写真印刷用のトナーに用いられる染料、顔料として一般に知られているのは Spirit Nigrosine SS, Carbon Black(以上、American Ink Maker 1962, Nov. P33~34), Cellitonechtschwarz BTNB, Setacylschwarz GSP Sudanschwarz, Crystal Violet(以上、特公昭38-448号)等であるが、これらはいずれも荷電、色相、着色力堅ろう度の四要素を満足させるには程遠いものである。

われわれはこの種、現像剤の研究に努力を重ねた結果、トナー中に次の一般式を有する染料を用いることによつて極めて優れた結果を得ることを知った。



式中MはCrまたはCoを、

[A]<sup>+</sup>はアルカリ金属イオン、アルカリ土金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、脂環族アンモニウムイオン、異節環状アンモニウムイオンを表わす。

すなわち、トナーに用いられる樹脂は、ロジン、ゴム、コパール、エチルセルロース、エジプトアスファルトをはじめポリスチレン、ポリ塩化ビニル等が知られており特に最後の2つが代表的でありトナーの製造はこれらの樹脂の中に染料、ないし顔料を溶解ないし分散させた後、粉碎するか、染料と樹脂とを溶剤に溶解した後、噴霧乾燥することによって行われるのが常であるが上式の染料はこれら樹脂中に溶解する際、溶解度が大きいので、均一に濃厚な着色ができて印刷の色が濃厚であるばかりでなく色相は赤味の少ない美しい黒色である。さらに最も好ましい点はこのようにして造ったトナーは極めて大きい負電荷を得るので、静電吸引ないしは反撥力が大きい結果輪郭の鮮明な印刷が得られることである。

なお色相は上述の一般式においてMをCrとすれば深い黒色であり、Coとすれば青味黒色である。従つて両者を配合して任意の青味をもった黒色法を得ることもできる。

一方、生じる負電荷の大きさは、上述の一般式の[A]<sup>+</sup>の種類によって影響される。ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオンを用いた場合でも従来知られている色素に比べるとはるかに高い荷電を有し、実用に供し得るトナーをつくることのできるが特に好ましいのは、無機または有機のアンモニウムイオンを用いることであつて一般に金属イオンを用いた場合の二倍以上の荷電を生ぜしめることができる。

本発明で使用する染料のアンモニウムイオンとしてよい結果を得るものとしては、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>をはじめ次のような有機アミンから導かれるものである。すなわち脂肪族アミンとしてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、n-ブチルアミン、i-ブチルアミン、t-ブチルアミン、n-オクチルアミン、n-ドデシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなど脂環族アミンとしてはシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなど異節環状アミンとしてはピリジン、ピコリン、モルホリンなどである。

上述した染料の各種アミンのアンモニウム塩は公知の方法で製造し得る。すなわち2-アミノ-5-ニトロフェノールをジアゾ化し、2-ナフトールとカップリングすることにより得られるモノアゾ染料をクロムまたはコバルト付与剤で処理して得られる2:1型錯化合物（染料2分子に金属1原子の割合に結合せるもの）をアンモニウム、脂肪族アミン、脂環族アミン、異節環状アミンを作用させることによって、あるいは上述のモノアゾ染料を上述した各種アミンの存在下に金属付与剤で受理することによって得られる。

本発明においては、説明を判りやすくするために主として光導電層に酸化亜鉛を用いる方式について述べたが、トナーに要求される性質は他の電子写真印刷方式においても全く同じであるので本発明は光導電層に酸化亜鉛を用いた方式に限定されるものではない。

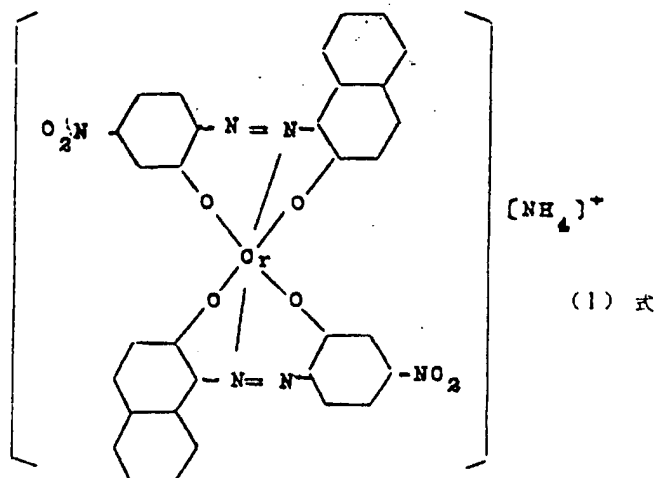
#### 例 1

(I) 式で示される染料10gをポリスチレン



樹脂のペレット50gと共にタンブラーに加えて混合した後、押出成型機にかけて200~220℃で練合しながら、線状に押し出し水中に導いて固化させた後、切断して着色ペレットとする。これをステンレス製ボールミルに入れ、平均粒子径が10μ程度となるまで磨砕するとトナーが得ら

れる。トナーの帯電量はファラデーニチーブと電位計を組合せた装置による測定結果は、-195V/gであつた。このトナーにキャリアーとして約250メッシュの鉄粉を3:100の重量比で混合すると電子写真印刷用現像剤が得られる。



酸化亜鉛を樹脂溶液中に分散したものを紙に塗布して光導電層を設けた、電子写真紙に暗所で6000Vのコロナ放電により負に帯電させ、次いでマイクロフィルムの陰画を通して光像を結ばせ静電潜像を形成させた後上述の現像剤をマグネットにより流す。この際トナーは光の当たった個所に附着するのでこれを弱く熱すると定着され、陽画の印刷が達せられる。この印刷のコントラストは極めて良好であり、色相は赤味の少ない美しい黒色である。最黒部の画像濃度はデンスイターによる測定値で1.5以上である。

この印刷された電子写真紙はエッチングによりトナーの附着していない光導電層を親水性にすると、トナーの附着した個所は疎水性を保つので平版印刷用原板として使用することが出来る。

上述の現像剤はまた光導電層の代りに絶縁性高分子皮膜上に原稿に対応した正の直接帯電により静電潜像を形成したものに適用することにより、鮮明でカブリのない陽画が得られる。

#### 例 2

(II) 式で示される染料10gおよびカーボンブラック5gを塩化ビニル樹脂100部中に熱ロ

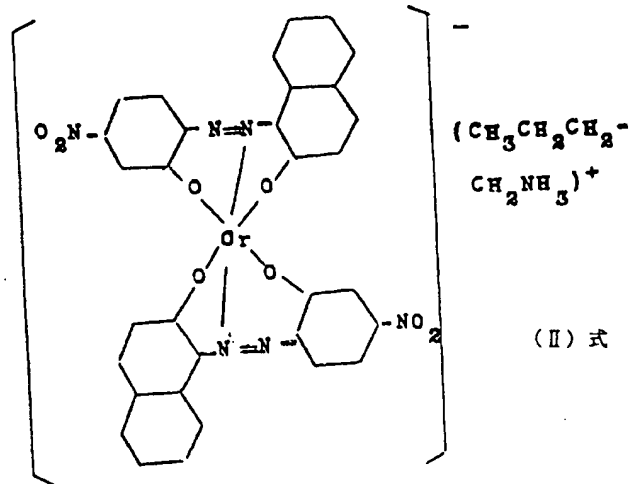
ールにより溶解、分散せしめた後、ステンレス製容器に入れて放冷する。このものをハンマーミルで粗粉碎し次いで鉄製ボールミルで平均粒子径が5μになるまで微粉碎してトナーが得られる。トナーの帯電量は例1と同一条件での測定値は-180V/gであつた。

このトナー3gを直径約300μのガラス球100g中に混合すると現像剤が得られる。この現像剤の使用法の一例を挙げれば、アルミ上に厚さ40μに蒸着した非結晶セレン板上に暗所において正のコロナ放電により一様に約500Vの帯電後、原稿を通して光照射すると原稿に対応した静電潜像を生じるがこの表面に前述の現像剤を流すとトナーが光の当たらない個所に附着する、これを普通の紙に転写し溶剤蒸気に当てて定着すると鮮明で濃度の高い陽画が得られる。

次に本例のトナーの別の代表的な利用法を挙げる。トナー1gをキャリアーすなわちミネラルターベン500g中に分散させた現像剤を例1と同様の静電潜像を有する電子写真紙表面に接触させると直ちに鮮明な陽画を得る。後、弱く加熱してミネラルターベンを蒸発させるだけで定着され印刷は完了する。

(4)

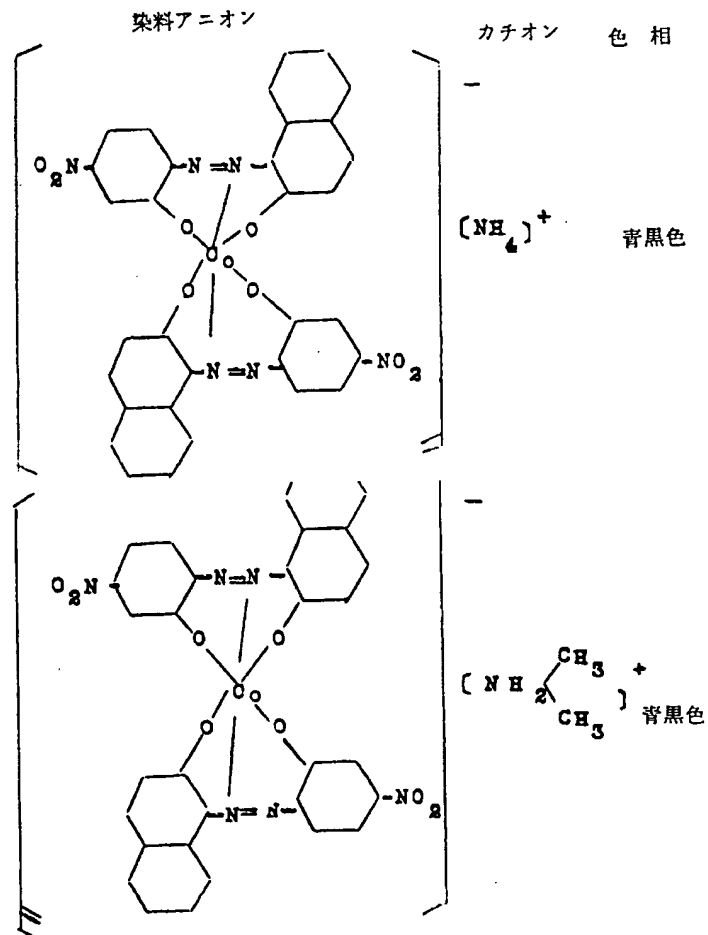
特公 昭41-20153



## 例 3

上述の実施例 1 および 2 における (I) 式化合物ないし (II) 式化合物の代りに下記染料を用い

て同様に実施したところそれぞれ負端位で 120 V/g 以上の結果を得た。



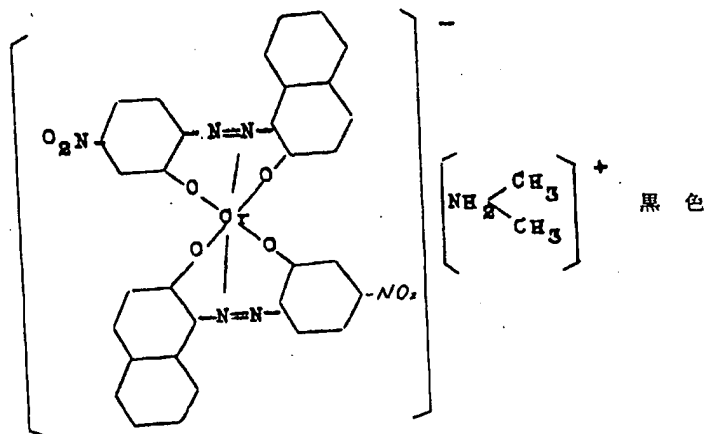
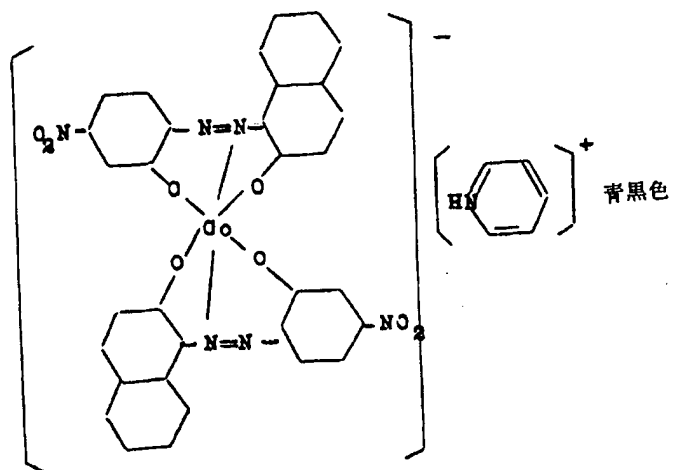
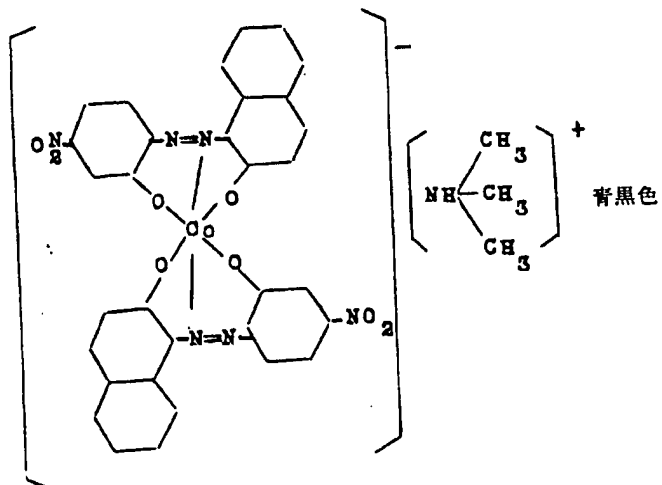
(5)

特公 昭41-20153

染料アニオン

カチオン

色 相



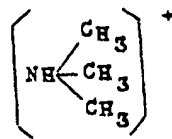
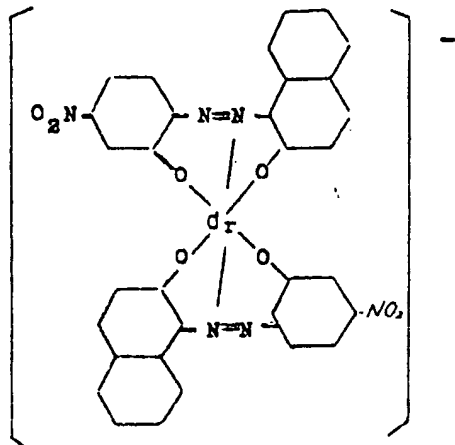
(6)

特公 昭41-20153

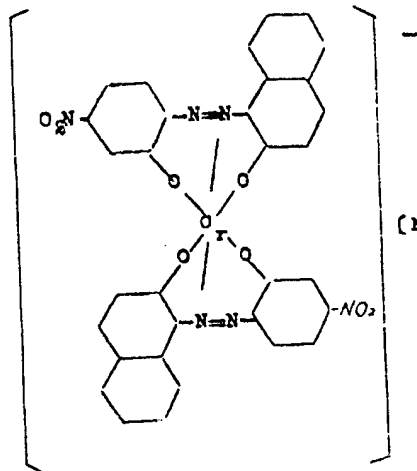
色 相

染料アニオン

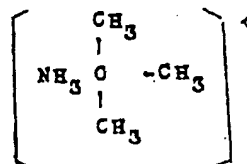
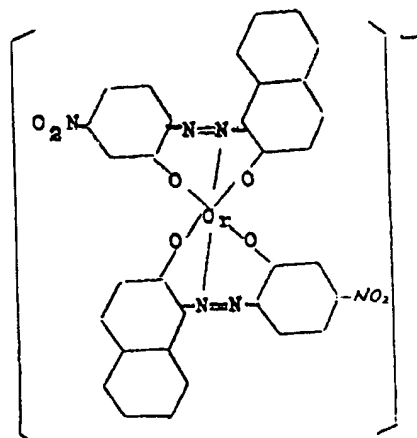
カチオン



黒 色



$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^+$  黒 色

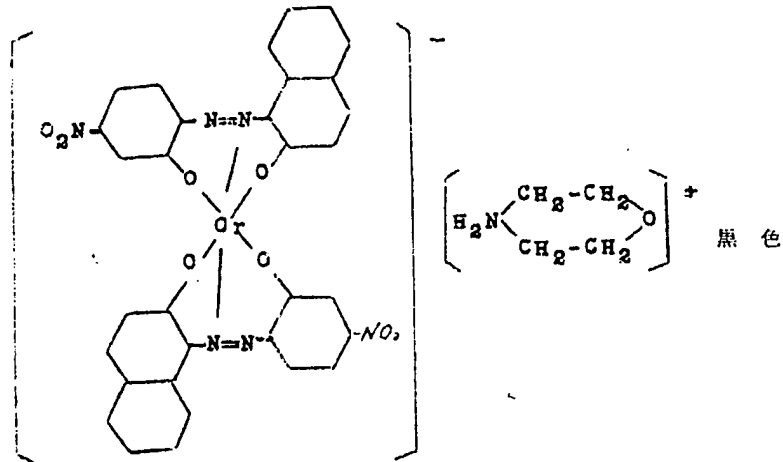


黒 色

染料アニオン

カチオン

色 相



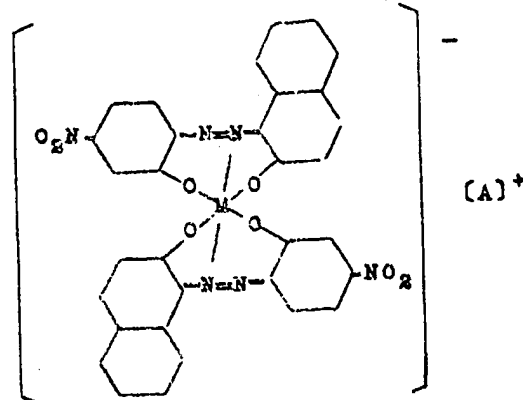
## 例 4

(I) 式の染料 5 g、エチルセルロース 50 g をアセトン 300 g に溶解し、スプレードライヤーで乾燥する。直径 2~20  $\mu$  の微細な球形の粉末状となり、トナーとして使用される。このトナーの帯電量は例 1 の方法で測定すると -150

V/g であった。このトナー 5 g にギヤリヤーとして約 250 メツシユの鉄粉 100 g を加えて混合すると電子写真用の現像剤が得られ、例 1 と同じ方法で使用される。

## 特許請求の範囲

## 1 一般式



(式中 M は Cr または Co 原子を、[A<sup>+</sup>] はアルカリ金属イオン、アルカリ土金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、脂環

族アンモニウムイオン、異節環状アンモニウムイオンを表わす) の染料を含有することを特徴とする電子写真印刷用トナー。

